



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년06월19일
 (11) 등록번호 10-1270508
 (24) 등록일자 2013년05월28일

(51) 국제특허분류(Int. C1.)
G03F 7/09 (2006.01) *G03C 5/00* (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2007-7008453
 (22) 출원일자(국제) 2005년09월15일
 심사청구일자 2010년09월13일
 (85) 번역문제출일자 2007년04월13일
 (65) 공개번호 10-2007-0051363
 (43) 공개일자 2007년05월17일
 (86) 국제출원번호 PCT/IB2005/003232
 (87) 국제공개번호 WO 2006/030320
 국제공개일자 2006년03월23일
 (30) 우선권주장
 10/941,221 2004년09월15일 미국(US)
 11/159,002 2005년06월22일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2004126161 A

JP2000187331 A*

JP2002014474 A*

JP2002014791 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 김광철

(54) 발명의 명칭 **포토레지스트용 반사 방지 조성물****(57) 요 약**

본 발명은 1 이상의 히드록시 기 및/또는 1 이상의 산 기를 함유하는 1 이상의 반응성 화합물과 글리콜우릴 화합물을 반응시켜 얻어지고, 유기 용매 중에 가용성인 중합체를 포함하는 코팅액에 관한 것이다. 또한 본 발명은 이러한 코팅액으로 코팅한 포토레지스트의 화상화 방법 및 코팅 조성물용 중합체에 관한 것이다.

(72) 발명자

지양 종

미국 08820 뉴저지 에디슨 밀러 스트리트 135

히시다 아리타카

미국 07921 뉴저지 베드민스터 웨스트코트 로드 50

산 지안후이

미국 08534 뉴저지 페닝턴 코번 로드 24

주앙 홍

미국 08876 뉴저지 라리탄 본스 래인 57

특허청구의 범위

청구항 1

유기 용매 조성물과 중합체를 포함하는 코팅액으로,

상기 중합체는 1 이상의 히드록시 기 및/또는 1 이상의 산 기를 포함하는 1 이상의 반응성 화합물과 1 이상의 글리콜우릴 화합물의 반응 생성물이며, 또 유기 용매 중에 가용성이고,

상기 중합체는 가교 화합물이고,

상기 중합체의 중량 평균 분자량이 500 내지 20,000이고,

상기 코팅액이 상기 중합체를 제조하는 데 사용된 단량체를 함유하지 않는 것인 코팅액.

청구항 2

제1항에 있어서, 반응성 화합물은 2 이상의 히드록시 또는 산 기를 포함하는 것인 코팅액.

청구항 3

청구항 3은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응성 화합물은 하나의 히드록시 기 및/또는 산 기를 포함하는 것인 코팅액.

청구항 4

청구항 4은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응성 화합물은 2 이상의 히드록시 또는 산 기를 포함하는 반응성 화합물과 하나의 히드록시 기 및/또는 산 기를 포함하는 반응성 화합물로부터 선택되는 혼합물인 코팅액.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 중합체는 발색단 기를 추가로 포함하는 것인 코팅액.

청구항 6

청구항 6은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항 또는 제2항에 있어서, 유기 용매 혼합물을 추가로 포함하는 것인 코팅액.

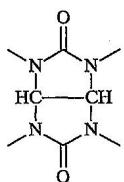
청구항 7

청구항 7은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항 또는 제2항에 있어서, 중합체의 중량 평균 분자량이 1,000 내지 20,000인 것인 코팅액.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 중합체는 하기 화학식의 1 이상의 단위를 포함하는 것인 코팅액:



청구항 9

제5항에 있어서, 발색단기는 450 nm 내지 140 nm 범위의 방사선을 흡수하는 것인 코팅액.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응성 화합물은 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 헥산 디올, 부탄 디올, 스티렌 글리콜, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리에틸렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 1-페닐-1,2-에탄디올, 2-브로모-2-나트로-1,3-프로판 디올, 2-메틸-2-나트로-1,3-프로판디올, 디에틸비스(히드록시메틸)말로네이트, 히드로퀴논, 및 3,6-디티아-1,8-옥탄디올, 비스페놀 A, 2,6-비스(히드록시메틸)-p-크레솔 및 2,2'-(1,2-페닐렌디옥시)-디에탄올, 1,4-벤젠디메탄올, 페닐숙신산, 벤질 말론산, 3-페닐글루타르산, 1,4-페닐디아세트산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 피로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논-테트라카르복실산 이무수물, 나프탈렌 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 3-히드록시페닐아세트산, 2-(4-히드록시페녹시)프로피온산, 페놀, o-크레솔, 2-에톡시페놀, p-메톡시페놀, m-크레솔, 4-에틸페놀, 4-프로필페놀, 4-플루오로페놀, 2,3-디메톡시페놀, 2,6-디메틸페놀, 2,4-디메틸페놀, 3,4,5-트리메틸페놀, 1-나프톨, 2-나프톨, 4-메톡시-1-나프톨, 2-페닐페놀, 4-(벤질옥시)페놀, 벤질 알코올, 2-메틸벤질 알코올, 2-메톡시벤질 알코올, 3-메틸벤질 알코올, 3-(트리플루오로메틸)벤질 알코올, 4-에틸벤질 알코올, 4-에톡시벤질 알코올, 4-(트리플루오로메톡시)벤질 알코올, 3,5-디플루오로벤질 알코올, 2,4,5-트리메톡시벤질 알코올, 4-벤질옥시벤질 알코올, 1-나프탈렌에탄올, 2-페닐-1-프로판올, 2,2-디페닐에탄올, 4-페닐-1-부탄올, 2-페녹시에탄올, 4-메톡시페네틸 알코올, 2-히드록시벤조페논, 페닐아세트산, 1-나프틸아세트산, 및 이의 혼합물로부터 선택되는 것인 코팅액.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 글루콜우릴 화합물은 테트라메틸올 글리콜우릴, 테트라부톡시메틸 글리콜우릴, 테트라메톡시메틸 글리콜우릴, 부분적으로 메틸올화된 글리콜우릴, 테트라메톡시메틸 글리콜우릴, 디메톡시메틸 글리콜우릴, 디메틸올 글리콜우릴의 모노- 및 디메틸에테르, 테트라메틸올 글리콜우릴의 트리메틸에테르, 테트라메틸올 글리콜우릴의 테트라메틸에테르, 테트라키스에톡시메틸 글리콜우릴, 테트라키스프로포시메틸 글리콜우릴, 테트라키스부톡시메틸 글리콜우릴, 테트라키스아밀옥시메틸 글리콜우릴, 테트라키스헥스옥시메틸 글리콜우릴, 및 이의 혼합물로부터 선택되는 것인 코팅액.

청구항 12

제5항에 있어서, 발색단 기는 방향족 기 및 복소 고리 방향족 기로부터 선택되는 것인 코팅액.

청구항 13

청구항 13은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제12항에 있어서, 발색단 기는 페닐 기, 치환된 페닐 기, 나프틸 기, 치환된 나프틸 기, 안트라실 기 및 치환된 안트라실 기로부터 선택되는 것인 코팅액.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 산 또는 산 발생제를 추가로 포함하는 것인 코팅액.

청구항 15

청구항 15은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제14항에 있어서, 산 발생제는 열 또는 광산 발생제인 코팅액.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, 히드록실 기, 카르복시산 기, 카르복실 에스테르, 에폭시 기, 우레탄 및 아미드로부터 선택되는 하나 이상을 함유하는 제2 가교성 중합체를 추가로 포함하는 것인 코팅액.

청구항 17

제16항에 있어서, 제2 가교성 중합체는 발색단 기를 갖는 것인 코팅액.

청구항 18

삭제

청구항 19

청구항 19은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항 또는 제2항에 있어서, 중합체는 가교 화합물이며, 1 이상의 다른 가교성 중합체를 추가로 포함하는 것인 코팅액.

청구항 20

청구항 20은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제19항에 있어서, 가교성 중합체는 산 기, 에스테르 기, 히드록시 기, 우레탄 기 및 에폭시 기로부터 선택된 1 이상의 기를 포함하는 것인 코팅액.

청구항 21

청구항 21은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제19항에 있어서, 용액은 산 또는 산 발생제를 추가로 포함하는 것인 코팅액.

청구항 22

- a) 제1항 또는 제2항의 코팅액을 이용하여 기판을 코팅 및 소성하는 단계;
- b) 반사 방지 코팅의 상부에 포토레지스트 필름을 코팅 및 소성하는 단계;
- c) 포토레지스트를 화상 형성 방식으로 노광시키는 단계;
- d) 포토레지스트에서 화상을 현상하는 단계;
- e) 노광 단계 후에 기판을 소성하는 단계

를 포함하는 화상 형성 방법.

청구항 23

청구항 23은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

청구항 24

청구항 24은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제22항에 있어서, 포토레지스트는 중합체 및 광활성 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 25

청구항 25은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제22항에 있어서, 반사 방지 코팅은 90°C 이상의 온도에서 소성하는 것인 방법.

청구항 26

1 이상의 히드록시 기 및/또는 1 이상의 산 기를 포함하는 1 이상의 반응성 화합물과 1 이상의 글리콜우릴 화합물의 반응 생성물이며, 또 유기 용매 중에 가용성인 중합체로서, 상기 중합체는 가교 화합물이고, 상기 중합체의 중량 평균 분자량이 500 내지 20,000인 것인 중합체.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 코팅 조성물 및 반사성 기판과 포토레지스트 코팅 사이에 상기 신규한 코팅 조성물의 박층을 형성시킴으로서 화상 가공에 있어 이들의 용도에 관한 것이다. 이러한 조성물은 포토리소그래피

(photolithography) 기술에 의한 반도체 장치의 제작에 특히 유용하다. 또한 본 발명은 코팅 조성물용 중합체에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 포토레지스트 조성물은 소형화된 전자 소자, 예컨대, 컴퓨터 칩 및 집적 회로의 제작을 위한 마이크로리소그래피 공정에 사용된다. 일반적으로 이러한 방법에서 포토레지스트 조성물의 얇은 코팅 필름을 먼저 기판 물질, 예컨대, 직접 회로의 제작에 사용되는 실리콘 웨이퍼에 도포한다. 그 후 코팅된 기판을 소성(baking)하여 포토레지스트 조성물 중의 임의의 용매를 증발시키고 코팅을 기판 상에 고정시킨다. 그 후 기판의 소성된 코팅 표면을 화상 형성 방식으로 방사선에 노광시킨다.
- [0003] 이러한 방사선 노광은 코팅된 표면의 노광된 영역에서 화학적 변형을 일으킨다. 가시광선, 자외선, 전자빔 및 X-선 복사 에너지는 오늘날 마이크로리소그래피 공정에서 일반적으로 사용되는 방사선 유형들이다. 이러한 화상 형성 방식으로 노광 후, 코팅된 기판을 현상액으로 처리하여 포토레지스트의 방사선-노광되거나 또는 노광되지 않은 부분을 용해 및 제거시킨다.
- [0004] 반도체 장치에 대한 소형화 경향은 더더욱 낮은 파장의 방사선에 민감한 새로운 포토레지스트의 사용을 필요로 하였고 이러한 소형화와 관련된 어려움을 해결하기 위해 정교한 다단계 시스템의 이용을 필요로 하였다.
- [0005] 고해상, 화학적으로 증폭된, 원자외선(100~300 nm), 포지티브 및 네거티브 톤 포토레지스트가 1/4 미크론 이하의 형상을 갖는 화상을 패턴화하는데 유용하다. 소형화에 있어서 유의적인 진보를 제공하는 두 개의 주요한 원자외선(UV) 노광 기술이 있는데 이들은 248 nm 및 193 nm에서 방사선을 방출하는 레이저이다. 이러한 포토레지스트의 예로는 본원에 참고로 인용된 특허인 US 4,491,628, US 5,350,660, EP 794458 및 GB 2320718에 나타나 있다. 248 nm을 이용한 포토레지스트는 일반적으로 치환된 폴리히드록시스티렌 및 이의 공중합체를 주성분으로 해왔다. 한편, 190 nm 노광을 이용한 포토레지스트는 비방향족 중합체를 필요로 하는데, 그 이유는 이 파장에서 방향족이 빛을 통과시키기 않기 때문이다. 일반적으로 지환족 탄화수소가 중합체 내로 도입되어 방향족이 존재하지 않음으로서 소실된 애칭 저항성을 대신해준다. 또한 더 낮은 파장에서 기판으로부터의 반사는 포토레지스트의 리소그래피 성능을 더욱 악화시키게 된다. 따라서 이러한 파장에서 반사 방지 코팅이 중요해진다.
- [0006] 포토리소그래피에서 고흡광 반사 방지 코팅을 사용하는 것은 고반사성 기판으로부터 빛의 후반사로 야기되는 문제점을 감소시키는 더욱 간단한 접근법이다. 후반사의 두 개의 주된 단점은 박막 간섭 효과와 반사 노칭(notching)이다. 박막 간섭 또는 정상파는 레지스트 두께가 변화함에 따라 레지스트 필름에서 총 광도가 변화되는 것으로 인해 임계 선폭 치수(critical line width dimension)를 변화시킨다. 반사 노칭은 토플로지 특징(feature)을 포함하는 기판에서 포토레지스트가 패턴화됨에 따라 심해지는데, 이는 포토레지스트 필름을 통해 빛을 산란시켜 선폭 변형을 일으키고, 극단적인 경우에는 포토레지스트가 완전히 소실된 영역을 형성하게 한다.
- [0007] 과거에는 이러한 반사를 문제를 해결하기 위하여 염색된 포토레지스트를 사용하여 왔다. 그러나 염색된 레지스트는 기판으로부터 반사를 감소시켜줄 뿐 실질적으로 이를 제거해주는 못한다고 일반적으로 알려져 있다. 또한 염색된 레지스트는 염료의 승화 가능성 및 레지스트 필름 내 염료의 불화합성과 함께 포토레지스트의 리소그래피 성능을 감소시킨다.
- [0008] 선폭 변형의 추가적인 감소 또는 제거가 필요한 경우, 하부 반사 방지 코팅(B.A.R.C)의 사용은 반사를 제거에 최상의 해결책을 제공해준다. 하부 반사 방지 코팅은 포토레지스트의 코팅 이전 및 노광 이전에 기판에 도포한다. 레지스트는 화상 형성 방식으로 노광되고 현상된다. 그 후 노광된 부분의 반사 방지 코팅을 애칭하고(일반적으로 산소 플라스마에서) 이로써 레지스트 패턴은 기판으로 전사된다. 애칭 공정 동안 반사 방지 필름이 레지스트 필름의 과다한 소실 없이 애칭되도록 하기 위해 반사 방지 필름의 애칭율은 포토레지스트와 비교시 상대적으로 높아야만 한다. 무기 유형의 반사 방지 코팅은 30 nm의 범위에서 TiN, TiON, TiW 및 스핀-온 유기 중합체와 같은 필름을 포함한다. 무기 B.A.R.C.는 필름 두께, 필름의 균일성, 특정 침착 기기, 레지스트 코팅 이전의 복합체 응착 촉진 기술, 분리된 건식 애칭 패턴 전사 단계 및 제거를 위한 건식 애칭의 정확한 조절을 필요로 한다.
- [0009] 유기 B.A.R.C.는 더욱 바람직하며 중합체 코팅에 염료를 첨가함으로서 제제화 되어왔다(Proc. SPIE, Vol. 1086 (1989), p.106). 이러한 건식 블랜딩 코팅의 문제점은 1) 스핀 코팅 동안 중합체와 염료 성분의 분리, 2) 레지스트 용매 내로 염료 탈거 및 3) 소성 공정시 레지스트 내로 열화산을 포함한다. 이러한 모든 영향은 포토레지스트 특성을 저하시켜 바람직한 조성물이 되지 못한다.

[0010] 흡광, 필름 형성 중합체는 또 다른 선택 사항이다. 중합체 유기 반사 방지 코팅은 본원에 참고로서 인용된 EP 583,205에 개시된 바와 같이 기술 분야에 공지되어 있다. 그러나 이러한 중합체는 193 nm에 민감한 포토레지스트용 반사 방지 코팅으로 사용될 경우 효과가 없는 것으로 밝혀졌다. 이러한 반사 방지 중합체는 천연적으로 매우 방향성이어서 반사성이 너무 크며, 흡광제라기 보다는 거울과 같이 작용하는 것으로 추측된다. 또한 이러한 방향성이 큰 중합체는 193 nm 노광에 사용된 새로운 유형의 비방향성 포토레지스트에 비해 건식 에칭율이 너무 낮아서 화상화 및 에칭에 효과적이지 않다. 반사 방지 코팅의 건식 에칭율이 반사 방지 코팅의 상부에 코팅된 포토레지스트의 에칭율과 유사하거나 작은 경우, 포토레지스트 패턴은 손상을 입거나 또는 기판으로 정확하게 전사되지 않을 수 있다.

[0011] 따라서 230 nm 이하의 노광에서 잘 작용하는 하부 반사 방지 코팅이 요구된다. 이러한 반사 방지 코팅은 플라스마에서 높은 에칭율 및 반사 방지 코팅으로서 작용을 하기에 충분한 흡광성을 필요로 한다. US 5,935,760은 매우 특이적인 가교성 폴리에스테르 중합체를 주성분으로 하는 하부 반사 방지 코팅을 개시하고 있다. US 4,255,558은 글리콜우릴과 폴리히드록실을 축합시켜 열경화성 분말을 제조함으로서 형성된 자가 경화 중합체를 개시하고 있다.

[0012] 유기 용매 중에 가용성인 중합체를 포함하는 본 발명의 신규한 반사 방지 코팅은 건식 에칭 특성이 뛰어나며(이는 포토레지스트에서 기판으로의 뛰어난 화상 전사를 가능하게 함), 또한 반사 노칭 및 선폭 변형 또는 정상화를 방지하고, 특히 193 nm에서 흡광 특성이 뛰어난 것으로 밝혀졌다. 또한 본 발명의 중합체는 유기 용매 중에 가용성이며 따라서 기판 상에 뛰어난 코팅을 형성시킬 수 있다. 반사 방지 코팅이 포토레지스트 층 두께의 소설을 최소화하면서 제거될 만큼 본 발명의 반사 방지 코팅은 상대적으로 에칭율이 높다. 또한 반사 방지 코팅과 포토레지스트 필름 간에 실질적으로 혼합이 존재하지 않는다. 또한 반사 방지 코팅액은 용액 안정성이 뛰어나고 특히 코팅 품질이 뛰어난 박막을 형성하며, 후자는 특히 리소그래피에 이롭다. 반사 방지 코팅이 화상화 공정시 포토레지스트에 사용될 경우, 뛰어난 리소그래피 특성을 갖는 깨끗한 화상을 얻는다.

발명의 상세한 설명

발명의 개요

[0014] 본 발명은 1 이상의 히드록시 기 및/또는 1 이상의 산 기를 함유하는 1 이상의 반응성 화합물과 글리콜우릴 화합물을 반응시켜 얻을 수 있고, 유기 용매 중에 가용성인 중합체를 포함하는 코팅액에 관한 것이다. 또한 상기 코팅액은 중합체에 결합되거나 또는 첨가제로서 발색단 기를 함유한다. 또한 본 발명은 가교성 중합체를 추가로 포함하는 코팅액에 관한 것이다. 또한 본 발명은 이러한 코팅액의 화상화 방법 및 코팅액용 중합체에 관한 것이다.

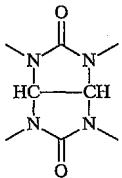
발명의 설명

[0016] 본 발명은 신규한 중합체 및 이러한 신규한 중합체를 포함하는 반사 방지 코팅액에 관한 것이다. 또한 본 발명은 상기 코팅액의 화상화 방법에 관한 것이다. 본 발명의 신규한 중합체는 바람직하게는 1 이상의 히드록시 기 및/또는 1 이상의 산 기를 함유하는 1 이상의 반응성 화합물과 1 이상의 글리콜우릴 화합물을 반응시켜 얻을 수 있다. 하나의 실시태양에서, 상기 반응성 화합물은 2 이상의 히드록시 기(폴리히드록시 화합물 또는 폴리올), 2 이상의 산 기(폴리산 화합물)를 함유하는 화합물 또는 히드록시 및 산 기를 함유하는 혼성 화합물을 포함한다. 중합체의 또 다른 실시태양에서, 상기 중합체는 하나의 히드록시 기 또는 하나의 산 기를 함유하는 1 이상의 반응성 화합물과 1 이상의 글리콜우릴 화합물을 반응시켜 얻는다. 또 다른 실시태양에서, 상기 신규한 중합체는 1 이상의 히드록시 기 또는 1 이상의 산 기를 함유하는 1 이상의 반응성 화합물 및 2 이상의 히드록시 기(폴리히드록시 화합물 또는 폴리올)를 포함하는 1 이상의 반응성 화합물, 2 이상의 산 기(폴리산 화합물)를 함유하는 화합물 또는 히드록시 및 산 기를 함유하는 혼성 화합물을 포함하는 혼합물과 1 이상의 글리콜우릴 화합물을 반응시켜 얻는다. 또한 상기 코팅액은 방사선을 흡수하는 발색단 기를 함유하므로 화상화 방사선에 노광될 경우 반사 방지 코팅으로서 작용할 수 있다. 발색단은 신규한 중합체 내에 존재할 수 있거나 또는 그 대안으로, 발색단 기는 코팅 조성물 중의 첨가제 화합물로서 존재할 수도 있다. 반사 방지 코팅은 신규한 중합체 및 유기 용매를 포함하며, 이러한 목적으로 뛰어난 품질의 코팅이 형성될 수 있도록 하기 위해 중합체는 용기 용매 중에 가용성이다. 충분한 고온에서 가열시, 중합체가 자체 가교할 수 있기 때문에 코팅은 경화성이다. 그 후 포토레지스트 코팅이 반사 방지 필름에 형성되고 추가로 화상화된다. 또한 본 발명의 신규한 중합체는 가교성 중합체용 가교 화합물로서 작용하는 저분자량 소중합체일 수 있으며, 이때, 코팅액은 소중합체와 가교성 중합체를 포함한다.

[0017] 본 발명의 중합체는 히드록시 기 및/또는 산 기를 함유하는 반응성 공단량체와 글리콜우릴 화합물의 축합 반응으로부터 형성된다. 하나의 실시태양에서, 2 이상의 반응성 기(히드록시 및/또는 산)는 글리콜우릴과 반응하는 공단량체에서 유효해야만 한다. 중합 반응은 산을 이용하여 촉진시킬 수 있다. 또 다른 실시태양에서, 글리콜우릴 화합물은 그 자신 또는 또 다른 폴리올, 폴리산 또는 혼성 화합물과 축합할 수 있고 또한 하나의 히드록시 및/또는 하나의 산 기를 갖는 중합체 화합물 내에 포함될 수 있다. 따라서 중합체는 글리콜우릴로부터 유래된 단량체 단위와 히드록시 및/또는 산 기의 혼합물을 함유하는 반응성 화합물을 포함한다.

[0018] 글리콜우릴 화합물은 공지되어 있고 상업적으로 입수 가능하며 또한 US 4,064,191에 개시되어 있다. 글리콜우릴은 2몰의 우레아와 1몰의 글리옥살을 반응시켜 합성한다. 그 후 글리콜우릴은 포름알데하이드를 이용하여 완전히 또는 부분적으로 메틸올화된다. 일반적으로 하기 화학식 1에 나타난 바와 같이 표시되는 부분을 함유하는 글리콜우릴 화합물은 본 발명의 중합체용 공단량체로 유용하며 신규한 중합체 내로 도입되게 된다.

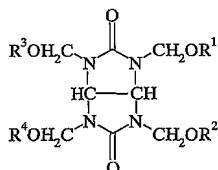
화학식 1



[0019]

[0020] 더욱 상세하게는, 글리콜우릴 공단량체는 하기 화학식 2로 표시된다.

화학식 2



[0021]

[0022] 이때, R¹, R², R³ 및 R⁴는 독립적으로 H 또는 (C₁~C₁₀)알킬이다.

[0023] 글리콜우릴의 비제한적 예는 테트라메틸올 글리콜우릴, 테트라부톡시메틸 글리콜우릴, 테트라메톡시메틸 글리콜우릴, 부분적으로 메틸올화된 글리콜우릴, 테트라메톡시메틸 글리콜우릴, 디메톡시메틸 글리콜우릴, 디메틸올 글리콜우릴의 모노- 및 디메틸에테르, 테트라메틸올 글리콜우릴의 트리메틸에테르, 테트라메틸올 글리콜우릴의 테트라메틸에테르, 테트라카스에톡시메틸 글리콜우릴, 테트라카스프로포시메틸 글리콜우릴, 테트라카스부톡시메틸 글리콜우릴, 테트라카스아밀옥시메틸 글리콜우릴, 테트라카스헥스옥시메틸 글리콜우릴 등이다. 글리콜우릴은 또한 소중합체의 형태일 수도 있다.

[0024] 글리콜우릴을 이용한 중합을 위한 공단량체로서 유용한 폴리히드록시 화합물은 2 이상의 히드록실 기 또는 2 이상의 히드록실 기를 제공할 수 있는 것, 예컨대, 디올, 트리올, 테트롤, 글리콜, 2 이상의 히드록실 기를 갖는 방향족 화합물, 또는 히드록실 기 또는 에폭사이드 기의 말단 캡(endcap)을 갖는 중합체를 함유하는 화합물일 수 있다. 더욱 상세하게는, 폴리히드록시 화합물은 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 스티렌 글리콜, 프로필렌 옥사이드, 에틸렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 헥산디올, 부탄 디올, 1-페닐-1,2-에탄디올, 2-브로모-2-나트로-1,3-프로판 디올, 2-메틸-2-나트로-1,3-프로판디올, 디에틸비스(히드록시메틸)말로네이트, 히드로퀴논 및 3,6-디티아-1,8-옥탄디올일 수 있다. 방향족 디올의 추가 예는 비스페놀 A, 2,6-비스(히드록시메틸)-p-크레솔 및 2,2'-(1,2-페닐렌디옥시)-디에탄올, 1,4-벤젠디메탄올, 2-벤질옥시-1,3-프로판디올, 3-페녹시-1,2-프로판디올, 2,2'-바이페닐디메탄올, 4-히드록시벤질 알코올, 1,2-벤젠디메탄올, 2,2'-(o-페닐렌디옥시)디에탄올, 1,7-디히드록시나프탈렌, 1,5-나프탈렌디올, 9,10-안트라센디올, 9,10-안트라센디메탄올, 2,7,9-안트라센트리올, 다른 나프탈 디올 및 다른 안트라실 디올이다.

[0025] 글리콜우릴을 이용한 중합을 위한 반응성 공단량체로서 유용한 폴리산 화합물은 2 이상의 산 기 또는 2 이상의 산 기를 제공할 수 있는 것, 예컨대, 이산(diacid), 삼산(triacid), 사산(tetracid), 무수물, 2 이상의 산 기

를 갖는 방향족 화합물, 방향족 무수물, 방향족 이무수물, 또는 산 또는 무수물 기의 말단 캡을 갖는 중합체를 함유하는 화합물일 수 있다. 더욱 상세하게는, 폴리산 화합물은 페닐숙신산, 벤질말론산, 3-페닐글루타르산, 1,4-페닐디아세트산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 피로멜리트산 이무수물(pyromellitic dianhydride), 3,3',4,4'-벤조페논-테트라카르복실산 이무수물, 나프탈렌 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물 및 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 및 안트라센 이산일 수 있다.

[0026] 히드록실 및 산 기의 혼합물을 함유하는 혼성 화합물은 또한 공단량체로서 작용할 수 있으며 3-히드록시페닐아세트산 및 2-(4-히드록시페녹시)프로피온산을 예로 들 수 있다.

[0027] 반응성 공단량체는 히드록실 및/또는 산 기를 함유하는 것 외에, 방사선 흡수 발색단을 또한 함유할 수 있으며, 이때 발색단은 약 450 nm~약 140 nm 범위의 방사선을 흡수한다. 특히, 원자외선(250 nm~140 nm)에서 화상화에 유용한 반사 방지 코팅에 있어서 방향족 부분이 바람직한 흡수 특성을 제공하는 것으로 공지되어 있다. 이러한 발색단은 방향족 또는 복소 고리 방향족 부분일 수 있으며, 예를 들면 치환된 또는 비치환된 페닐, 치환된 또는 비치환된 나프틸 및 치환된 또는 비치환된 안트라실이다. 일반적으로 안트라실 부분은 248 nm 노광에 유용하며, 페닐 부분은 193 nm 노광에 유용하다. 방향족 기는 방향족 부분에 직접 부착되거나 또는 다른 기를 통해 부착되는 웨던트 히드록시 및/또는 산 기 또는 히드록시 또는 산기를 제공할 수 있는 기(예를 들면, 에폭사이드 또는 무수물)를 지니며, 여기서 이러한 히드록시 또는 산 기는 중합 과정에서 반응 부위를 제공한다. 예로서 스티렌 글리콜 또는 안트라센 유도체는 화학식 2의 글리콜우릴과 중합될 수 있다.

[0028] 또 다른 실시태양에서, 발색단 기는 단량체 화합물 또는 중합체 화합물인 첨가제로서 존재할 수 있다. 치환 또는 비치환 페닐, 치환 또는 비치환 나프틸 및 치환 또는 비치환 안트라실을 함유하는 단량체를 사용할 수 있다. 방향족 중합체는 발색단 첨가제로서 만족스러운 작용을 한다. 발색단 중합체의 예는 하기 공단량체의 하나 이상과 중합하는 것이다: 스티렌 또는 이의 유도체, 페놀 또는 이의 유도체 및 알데하이드, 및 웨던트 페닐, 나프틸 또는 안트라실 기를 지닌 (메트)아크릴레이트. 더욱 상세하게는, 단량체는 4-히드록시스티렌, 스티렌 글리콜, 크레솔 및 포름알데하이드, 1-페닐-1,2-에탄디올, 비스페놀 A, 2,6-비스(히드록시메틸)-p-크레솔, 에틸렌 글리콜 페닐 에테르 아크릴레이트, 2-(4-벤조일-3-히드록시페녹시)에틸 아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필 아크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 2,2'-(1,2-페닐렌디옥시)-디에탄올, 1,4-벤젠디메탄올, 나프틸 디올, 안트라실 디올, 페닐숙신산, 벤질말론산, 3-페닐글루타르산, 1,4-페닐디아세트산, 피로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논-테트라카르복실산 이무수물, 나프탈렌 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 9-안트라센 메타크릴레이트 및 안트라센 이산일 수 있다.

[0029] 특정 예에서, 반사 방지 코팅의 예칭 저항성과 흡광도를 조절하는 것은 중요하다. 특히 200 nm 이하에서의 화상화에 있어, 목적하는 반사 방지 코팅의 예칭율을 제공하기 위해 중합체 내의 방향성도를 변화시킬 수 있다. 예칭율을 높이기 위해 중합체 골격 내의 방향족 성분을 감소시킨다. 방향족이 예칭율을 감소시킨다는 것은 당업자에게 일반적으로 공지되어 있다. 예칭율의 감소 및/또는 흡광도를 높이기 위해서는 고방향족 고분자가 바람직하다. 그러나 일부 실시태양에서, 특히 광장 200 nm 이하에서의 화상화에 있어, 지방족 및 방향족 단량체의 적당한 혼합물을 이용하여 예칭율과 흡광도를 조절하여 최상의 성능을 얻을 수 있다. 또한 방향족의 작용기는 중합체 내의 다른 작용성 지점에서 도입될 수 있다. 흡광 방향족 성분이 첨가제인 경우, 코팅액 중의 흡광 방향족 성분의 적당한 농도를 이용하여 최상의 특성을 얻을 수 있다.

[0030] 본 발명의 중합체는 상기한 공단량체를 중합시켜 합성한다. 일반적으로 목적하는 글리콜우릴 또는 글리콜우릴의 혼합물은 적당한 산 존재 하에 폴리올, 폴리산을 포함하는 반응성 혼합물, 산 및 히드록실 기를 갖는 혼성 혼합물, 하나의 히드록시 기를 갖는 반응성 혼합물, 하나의 산 기 또는 이의 혼합물을 갖는 반응성 혼합물과 반응한다. 이 중합체는 반응하는 2개의 연결 부위를 갖는 글리콜우릴을 이용하여 제조한 직쇄형 중합체 또는 글리콜우릴이 중합체에 연결된 2개 이상의 반응성 부위를 갖는 망상 중합체일 수 있다. 다른 공단량체 또한 반응 혼합물에 첨가할 수 있으며 중합하여 본 발명의 중합체를 생성한다. 세apon산과 같은 강산이 중합 반응의 촉매로서 바람직하다. 적당한 반응 온도 및 시간은 목적하는 물리적 특성, 예컨대, 분자량을 갖는 중합체를 생성시키는 것을 선택한다. 일반적으로 반응 온도는 약 실온~약 150°C의 범위일 수 있고, 반응 시간은 20분~약 24시간 일 수 있다. 중합체의 중량 평균 분자량(Mw)은 일반적으로(즉, 가교제로서 작용하지 않을 경우) 1,000 보다 훨씬 크다. 중량 범위의 최소 한계는 바람직하게는 1,500, 더욱 바람직하게는 3,000, 더 더욱 바람직하게는 4,100, 가장 바람직하게는 4,500, 특히 5,000이다. 최대 한계는 일반적으로 50,000, 바람직하게는 40,000, 더욱 바람직하게는 35,000, 더 더욱 바람직하게는 30,000, 가장 바람직하게는 20,000, 특히 15,000이다. 중량 평균 분자량이 예컨대, 1,000 이하로 낮을 경우에는 반사 방지 코팅을 위한 필름 형성 특성이 좋지 않고, 중량 평균 분자량이 너무 높을 경우에는 용해도, 저장 안정성 등의 특성이 나빠질 수 있다. 그러나 본 발명의 신규한 저분자량

중합체는 또 다른 가교성 중합체와 함께 가교성 화합물로서 만족스러운 작용을 할 수 있으며, 특히 상기 저분자량 중합체의 분자량은 약 500~약 20,000, 바람직하게는 800~10,000의 범위이다.

[0031] 반사 방지 코팅 조성물은 중합체와 유기 용매를 포함한다. 임의로 산 또는/ 및 산 발생제를 조성물에 첨가할 수 있다. 추가로 가교제를 첨가할 수 있지만 반사 방지 코팅의 성능에 절대 필수적인 것은 아니다. 본 발명의 중합체는 스스로 가교성을 나타내지만 특정 실시태양에 있어서, 추가의 단량체 또는 중합체 가교제를 첨가할 수 있다. 더욱 안정한 필름을 목적으로 할 경우, 일반적으로 단량체 가교제 보다 중합체 가교제가 바람직할 수 있다. 이러한 가교제들은 본 발명의 중합체와 결합할 수 있는 반응성 부위(예를 들면, 히드록시, 카르복시 등)를 갖는다.

[0032] 다양한 가교제가 본 발명의 조성물에 사용될 수 있다. 산 존재 하에 중합체와 가교할 수 있는 임의의 적당한 가교제를 사용할 수 있다. 이러한 가교제의 비제한적 예는 메틸올, 글리콜우릴, 벤조구아나민, 우레아, 히드록시알킬 아미드, 에폭시 및 에폭시 아민 수지, 블로킹된 이소시아네이트, 및 디비닐 단량체, 멜라민을 함유한 수지이다. 단량체 멜라민계 혼사메톡시메틸 멜라민; 글리콜우릴계 테트라카스(메톡시메틸)글리콜우릴; 및 방향족 메틸올계 2,6-비스히드록시메틸 p-크레솔이 바람직하다.

[0033] 본 발명의 산 발생제, 바람직하게는 열 산 발생제는 90°C 이상, 250°C 이하의 온도로 가열될 경우 산을 발생시키는 화합물이다. 이 산은 중합체를 가교시키는 것이 가능하다. 열 처리 후 반사 방지 필름은 포토레지스트 코팅을 위해 사용된 용매 중에 불용성이 되며 또한 포토레지스트를 화상화하는데 사용된 알칼리 현상액 중에 불용성이다. 바람직하게는 열 산 발생제는 90°C에서, 더욱 바람직하게는 120°C 이상에서, 더 더욱 바람직하게는 150°C 이상에서 활성화된다. 코팅을 가교시키기 위해 반사 방지 필름을 충분한 기간 동안 가열한다. 열 산 발생제의 예는 니트로벤질 토실레이트, 예컨대, 2-니트로벤질 토실레이트, 2,4-디니트로벤질 토실레이트, 2,6-디니트로벤질 토실레이트, 4-니트로벤질 토실레이트; 벤젠설포네이트, 예컨대, 2-트리플루오로메틸-6-니트로벤질 4-클로로벤젠설포네이트, 2-트리플루오로메틸-6-니트로벤질 4-니트로벤젠설포네이트; 폐놀 설포네이트 에스테르, 예컨대, 폐닐, 4-메톡시벤젠설포네이트; 유기산의 알킬 암모늄염, 예컨대, 10-캄포설폰산의 트리에틸암모늄염이다.

[0034] 열 산 발생제는 유리산이 사용될 수 있음에도 불구하고 신규한 반사 방지 조성물내에 유리산이 과량 존재하는 것이 바람직한데, 그 이유는 중합체가 용액 내에서 가교되는 경우 반사 방지 용액의 연장된 보존 안정성이 산의 존재로 인해 영향을 받게 될 수 있기 때문이다. 열 산 발생제는 반사 방지 필름이 기판 상에서 가열될 경우에만 활성화된다. 또한 열 산과 유리산의 혼합물을 사용할 수 있다. 열 산 발생제가 중합체를 효과적으로 가교시키는 것이 바람직함에도 불구하고, 중합체 및 경우에 따라 가교제를 포함하는 반사 방지 코팅 조성물을 사용할 수도 있으며, 여기서 가열은 중합체를 가교시킨다. 유리산의 비제한적 예는 강산, 예컨대, 설폰산, 예컨대, 톨루엔 설폰산, 트리플산 또는 이들의 혼합물이 바람직하다.

[0035] 신규한 조성물은 광산 발생제를 추가로 포함할 수 있으며, 비제한적 예는 오듐염, 설폰산염 화합물, 니트로벤질 에스테르, 트리아진 등이다. 바람직한 광산 발생제는 히드록시아미드의 설폰산염 에스테르 및 오듐염이며, 특히 디페닐 요오도늄염, 트리페닐 설포늄염, 디알킬 요오도늄염, 트리알킬설포늄염 및 이들의 혼합물이다.

[0036] 본 발명의 조성물 중의 중합체의 양은 조성물 중의 고형 부분에 대해 약 100 중량%~약 50 중량%, 바람직하게는 약 85 중량%~약 70 중량% 및 더욱 바람직하게는 약 80 중량%~약 70 중량%에서 변할 수 있다. 본 발명의 조성물 중의 임의의 가교제의 양은 조성물 중의 고형 부분에 대해 5 중량%~약 50 중량%, 바람직하게는 15 중량%~약 30 중량%에서 변할 수 있다. 본 발명의 조성물 중의 임의의 산 또는 산 발생제의 양은 조성물 중의 고형 부분에 대해 0.1 중량%~약 5 중량%, 바람직하게는 0.5 중량%~약 3 중량% 및 더욱 바람직하게는 1 중량%~약 2 중량%에서 변할 수 있다.

[0037] 본 발명의 조성물에 사용할 수 있는 전형적인 용매(혼합물 또는 단독으로 사용된)는 제한하지 않으며, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME) 및 에틸 락테이트(EL), 2-헵타논, 시클로펜타논, 시클로헥사논 및 감마 부티로락تون이지만 PGME, PGMEA 및 EL 또는 이의 혼합물이 바람직하다. 일반적으로 독성이 낮고, 뛰어난 코팅 및 용해 특성을 갖는 용매가 바람직하다.

[0038] 반사 방지 코팅 조성물은 중합체, 산 발생제 및 적당한 용매 또는 용매의 혼합물을 포함한다. 코팅 성능을 향상시키기 위해 다른 성분들, 예를 들면, 단량체 염료, 중합체 염료, 단량체 또는 중합체 가교제, 저급 알코올, 표면 평활제, 점착 촉진제, 소포제 등을 첨가할 수도 있다. 발색단 기 및/또는 가교 기를 갖고, 염료 및/또는 가교제와 같은 작용을 할 수 있는 다른 제2 중합체, 예컨대, 노볼락, 폴리히드록시스티렌, 폴리메타크릴레이트, 폴리아릴레이트, 폴리(히드록시스티렌-메틸메타크릴레이트), 하기 단량체의 1 이상을 중합시켜 얻는 단일중합체

및/또는 공중합체: 스티렌, 히드록시스터렌, 히드록시에틸(메틸)아크릴레이트, 히드록시프로필(메틸)아크릴레이트, 메틸(메틸)아크릴레이트, 에틸(메틸)아크릴레이트, (메틸)아크릴산, 미국특허 US 6,465,148, US 5,733,714, US 6,737,492, US 6,187,506 및 US 5,981,145에 개시된 중합체를 사용할 수 있다. 조성물의 총 고형의 95 중량% 이하, 바람직하게는 5 중량%~60 중량%의 임의의 제2 중합체를 사용할 수 있지만; 궁극적으로, 첨가된 제2 중합체의 양은 필요한 리소그래피 특성에 따라 다르다.

[0039] 본 발명의 하나의 실시태양에서, 코팅액은 용매와 신규한 중합체를 포함하며, 이때 상기 신규한 중합체는 실질적으로 글리콜우릴 화합물의 축합 생성물이고, 모노히드록시 및/또는 모노산 화합물과 추가로 반응한다. 이 중합체는 멀티히드록시 기, 멀티산 기 또는 히드록실 및 산 기의 혼합물을 포함하는 단량체들로부터 유래된 단위를 추가로 포함할 수 있다. 글리콜우릴 화합물, 멀티히드록시 기, 멀티산 기 또는 히드록시 및 산 기의 혼합물은 본 출원에 전술되어 있다. 글리콜우릴 화합물은 자체 축합하여 중합체를 생성한 후 모노히드록시 화합물과 추가로 반응하여 발색단을 도입한다. 대안으로, 글리콜우릴 화합물은 폴리올, 폴리산 또는 혼성 화합물과 반응하여, 단작용성 히드록시 또는 모노산 기를 함유하는 화합물(들)과 추가로 반응하는 중합체를 생성한다. 신규한 중합체는 자체 가교 중합체로서 사용할 수 있다. 모노히드록시 및 모노산 화합물의 비제한적 예는 발색단 기를 갖는 것이 바람직하며, 또한 이러한 화합물의 예는 폐놀, o-크레솔, 2-에톡시페놀, p-메톡시페놀, m-크레솔, 4-에틸페놀, 4-프로필페놀, 4-플루오로페놀, 2,3-디메톡시페놀, 2,6-디메틸페놀, 2,4-디메틸페놀, 3,4,5-트리메틸페놀, 1-나프톨, 2-나프톨, 4-메톡시-1-나프톨, 2-페닐페놀, 4-(벤질옥시)페놀, 벤질 알코올, 2-메틸 벤질 알코올, 2-메톡시벤질 알코올, 3-메틸벤질 알코올, 3-(트리플루오로메틸)벤질 알코올, 4-에틸벤질 알코올, 4-에톡시벤질 알코올, 4-(트리플루오로메톡시)벤질 알코올, 3,5-디플루오로벤질 알코올, 2,4,5-트리메톡시벤질 알코올, 4-벤질옥시벤질 알코올, 1-나프탈렌에탄올, 2-페닐-1-프로판올, 2,2-디페닐에탄올, 4-페닐-1-부탄올, 2-페녹시에탄올, 4-메톡시페네틸 알코올, 2-히드록시벤조페논, 페닐아세트산, 1-나프틸아세트산 등이다. 코팅액은 산 및/또는 산 발생제, 제2 중합체 및 첨가제를 추가로 포함할 수 있으며, 이를 모두는 본 발명에서 이미 설명되어 있다. 일반적인 용매, 산 및 산 발생제는 이미 설명하였다. 본 발명의 조성물 중의 신규한 중합체의 양은 조성물의 고형 부분에 대해 약 100 중량%~약 50 중량%, 바람직하게는 약 85 중량%~약 70 중량% 및 더욱 바람직하게는 약 80 중량%~약 70 중량%에서 변할 수 있다. 본 발명의 조성물 중의 임의의 가교제의 양은 조성물의 고형 부분에 대해 5 중량%~약 50 중량%, 바람직하게는 15 중량%~약 30 중량%에서 변할 수 있다. 본 발명의 조성물 중의 임의의 산 또는 산 발생제의 양은 조성물의 고형 부분에 대해 0.1 중량%~약 5 중량%, 바람직하게는 0.5 중량%~약 3 중량% 및 더욱 바람직하게는 1 중량%~약 2 중량%에서 변할 수 있다.

[0040] 본 발명의 또 다른 실시태양에서, 코팅액은 본 발명의 신규한 중합체와 용매를 포함하며, 이때 상기 중합체는 가교 화합물로서 작용하며, 상기 용액은 가교성 중합체를 추가로 포함한다. 이 중합체는 본 출원에 전술된 바와 같이 합성한다. 이 실시태양에서, 저분자량의 신규한 중합체, 예컨대 저분자량 부분(fraction)을 함유하는 중합체가 바람직하다. 소중합체 또는 중합체인 가교제는 단량체 가교제보다 더욱 안정한 필름을 제공할 수 있어서 바람직하다. 일반적으로 신규한 소중합체 가교 화합물의 분자량은 약 500~약 20,000, 바람직하게는 800~15,000, 더욱 바람직하게는 800~10,000의 범위이다. 소중합체 가교 화합물의 중량 평균 분자량은 800~약 10,000의 범위일 수 있으며, 바람직하게는 1,000~8,000이다. 이 소중합체는 본 명세서에서 상기에 설명한 단량체로부터 제조할 수 있거나 또는 상기에 설명한 고분자량 중합체로부터 분별할 수 있다. 기술 분야에 공지된 바와 같은 용매 추출 또는 분별을 사용할 수 있다. 일반적으로 중합체는 중합체의 특정 분자량 범위를 선택적으로 추출하는 용매 또는 용매의 혼합물 중에 용해시키고, 추출물 또는 잔여 부분을 침전시키고 세정하여 원하는 중합체 부분을 얻을 수 있거나 또는 용액에서 사용할 수 있다. 본 발명의 분별되거나 또는 비분별된 저분자량의 신규한 중합체(가교 화합물), 가교성 중합체 및 용매를 포함하는 코팅 조성물을 조제한다. 이 조성물은 중합체 또는 소중합체를 제조하기 위해 사용된 단량체를 함유하지 않거나 매우 소량 함유한다. 가교성 중합체는 본 발명의 중합체와 가교할 수 있는 반응성 기를 포함하는 중합체 또는 중합체의 혼합물이다. 다양한 유형의 가교성 중합체의 비제한적 예는 가교하는 작용기, 예컨대, 산, 알코올, 에스테르, 에테르 등을 함유하는 것일 수 있다. 히드록실 기, 카르복시산 기, 카르복실 에스테르, 에폭시 기, 우레탄 및 아미드를 함유하는 중합체가 특히 바람직하다. 또한 염료로서 사용할 수 있는 가교성 중합체, 예컨대, 노볼락, 폴리히드록시스터렌, 폴리메타크릴레이트, 폴리아릴레이트, 폴리에스테르, 폴리우레탄 및 알키드 수지(지방족 폴리에스테르)를 사용할 수 있다. 유용한 중합체로는 폴리(히드록시스터렌-메틸메타크릴레이트), 하기 단량체의 1 이상을 중합시켜 얻는 단일중합체 및/또는 공중합체: 스티렌, 히드록시스터렌, 히드록시에틸(메틸)아크릴레이트, 히드록시프로필(메틸)아크릴레이트, 메틸(메틸)아크릴레이트, 에틸(메틸)아크릴레이트, (메틸)아크릴산, 미국특허 US 6,465,148, US 5,733,714, US 6,737,492, US 6,187,506, US 5,981,145 및 US 2004-0101779(이들 모두 본원에 참고로 인용됨)에 개시된 중합체를 예로 들 수 있다. 가교성 중합체의 구체적인 예는 폴리(히드록시스터렌-스티렌-메타크릴레이트), 폴리

(4-히드록시스티렌) 및 폴리(페로멜리트산 이무수물-에틸렌 글리콜-프로필렌 옥사이드)이다. 코팅 조성물은 산 및/또는 산 발생제, 제2 중합체 및 첨가제를 추가로 포함할 수 있으며, 이들 모두 본 명세서에 이미 설명되어 있다. 일반적인 용매, 산 및 산 발생제는 상기에 설명하였다. 본 발명의 저분자량 중합체는 약 10 고형물%~약 50 고형물% 범위의 농도에서 존재할 수 있다. 가교성 중합체는 약 90 고형물%~약 50 고형물% 수준으로 존재한다.

- [0041] 반사 방지 코팅의 광학 특성은 노광 과장 및 다른 목적하는 리소그래피 특성에 최적화된다. 신규한 조성물의 193 nm 노광에 대한 흡광 매개변수(k)의 예로는 타원편광법을 이용하여 측정한 결과 약 0.1~약 1.0, 바람직하게는 약 0.2~약 0.75, 더욱 바람직하게는 약 0.25~약 0.65 범위이다. 굴절률(n) 값은 약 1.25~약 2.0, 바람직하게는 약 1.3~약 2.0, 더욱 바람직하게는 약 1.5~약 2.0의 범위이다.
- [0042] 반사 방지 필름을 기판 상부에 코팅하고 추가로 건식 예칭시키기 때문에, 반도체 장치의 특성에 악영향을 주지 않을 만큼 상기 필름의 금속 이온 수준이 충분히 낮고 순도가 충분하다는 것이 예상된다. 금속 이온의 농도를 감소시키고 입자를 감소시키기 위해 처리 과정, 예컨대, 중합체 용액을 이온교환칼럼을 통해 통과시키기, 여과 및 추출 과정을 이용할 수 있다.
- [0043] 반사 방지 코팅 조성물은 당업자에게 잘 공지된 기술, 예컨대, 디핑, 스판 코팅 또는 분무법을 이용하여 기판 상에 코팅한다. 반사 방지 코팅의 필름 두께는 약 20 nm~약 200 nm 범위이다. 최상의 필름 두께는 기술 분야에 잘 공지된 바와 같이 포토레지스트에서 정상파가 관찰되지 않는 상태로 결정된다. 필름의 우수한 흡광능 및 굴절률 특성 때문에 이 신규한 조성물에 대해 매우 얇은 코팅을 사용할 수 있다는 것을 예기치않게 발견하였다. 이 코팅을 가열판 또는 대류 오븐에서 충분한 기간 동안 추가로 가열하여 임의의 잔여 용매를 제거하고 가교를 유도하면 반사 방지 코팅을 불용성화시켜 반사 방지 코팅과 포토레지스트 충간의 혼합을 방지한다.
- [0044] 포토레지스트는 반도체 산업에서 사용되는 임의의 유형일 수 있으나, 반사 방지 코팅 및 포토레지스트 내의 광활성 화합물은 화상화 공정에서 사용된 노광 과장에서 흡광해야 한다.
- [0045] 포토레지스트 조성물은 네거티브-작용 및 포지티브-작용의 2가지 유형이 있다. 네거티브-작용 포토레지스트 조성물이 화상 형성 방식으로 방사선에 노광될 경우, 방사선에 노광된 레지스트 조성물 부분은 현상액에 대한 가용성이 감소(예를 들면, 가교 반응이 일어남)되는 반면 포토레지스트 코팅의 노광되지 않은 부분은 이 용액에 대해 상대적으로 여전히 가용성이다. 따라서 노광된 네거티브-작용 레지스트를 현상액으로 처리하는 것은 포토레지스트 코팅의 비노광 부분을 제거시키고 코팅의 네거티브 화상이 제작되도록 하여 포토레지스트 조성물을 놓게 되는 하부 기판 표면의 원하는 부분을 노광시킨다.
- [0046] 한편, 포지티브-작용 포토레지스트 조성물이 화상 형성 방식으로 방사선에 노광될 경우, 방사선에 노광된 포토레지스트 조성물 부분은 현상액에 대한 가용성이 증가(예를 들면, 자리옮김 반응이 일어남)하는 반면 노광되지 않은 부분은 현상액에 대해 상대적으로 여전히 불용성이다. 따라서 노광된 포지티브-작용 레지스트를 현상액으로 처리하는 것은 코팅의 노광 부분을 제거시키고 포토레지스트 코팅의 포지티브 화상이 제작되도록 한다. 다시 하부 표면의 원하는 부분을 노광시킨다.
- [0047] 일반적으로 포지티브 작용 포토레지스트 조성물이 네거티브 작용 레지스트 보다 바람직한데 그 이유는 전자가 일반적으로 해상도 성능 및 패턴 전사 특성이 더 좋기 때문이다. 포토레지스트 해상도는 레지스트 조성물의 노광 및 현상 후, 고도의 화상 모서리 경계 명확성(image edge acuity)을 나타내며 포토마스크로부터 기판으로 전사될 수 있는 최소 피처(feature)로 정의된다. 현재 많은 제조 적용에 있어서, 약 1 미크론 이하의 레지스트를 필요로 한다. 또한 현상된 포토레지스트 벽 프로파일이 기판에 대해 수직인 것이 대부분 항상 바람직하다. 레지스트 코팅의 전개된 것과 전개되지 않은 것의 이러한 구분은 기판 위로 마스크 화상의 정확한 패턴 전사로 해석한다. 이는 소형화에 대한 노력이 장치의 임계 치수를 감소시킴에 따라 더욱 중요해진다.
- [0048] 자외 방사선에 민감한 임의의 포토레지스트를 사용할 수 있다. 노볼락 수지 및 디아조나프토퀴논 디아지드를 주성분으로 하는 포토레지스트는 450 nm 내지 300 nm 사이의 방사선 파장에 적당하다. 이러한 포토레지스트는 US 5,162,510 및 US 5,371,169에 개시되어 있다. 또한 약 180 nm 내지 약 300 nm 사이의 단파장에서 민감한 포토레지스트도 본 발명에서 사용할 수 있다. 이러한 포토레지스트는 일반적으로 폴리히드록시스티렌 또는 치환된 폴리히드록시스티렌 치환체, 광활성 화합물, 및 경우에 따라 용해 억제제를 포함한다. 사용된 포토레지스트의 유형은 US 4,491,628, US 5,069,997 및 US 5,350,660에 예시되어 있으며, 이들은 본원에 참고로 인용되어 있다. 193 nm 및 157 nm 노광에 특히 바람직한 포토레지스트는 비방향성 중합체, 광산 발생제, 경우에 따라 용해 억제제, 및 용매를 포함하는 포토레지스트이다. 193 nm에서 민감한 임의의 포토레지스트를 본 발명의 반사

방지 조성물의 상부에 사용할 수 있지만, 선행 기술에 공지된 193 nm에서 민감한 포토레지스트는 본원에 참고로 인용된 EP 794,458, WO 97/33198 및 US 5,585,219에 개시되어 있다. 플루오르화된 중합체는 193 nm 및 157 nm에서 투명한 것으로 공지되어 있다. 이러한 중합체가 포토레지스트에 사용된 경우는 EP 789,278, WO 00/67072 및 WO 00/17712에 개시되어 있다. WO 00/67072는 특히 플루오르화된 펜던트 기를 지닌 비방향성, 지환식 중합체를 개시하고 있다.

[0049] 본 발명의 제조 방법은 신규한 반사 방지 코팅으로 기판을 코팅하는 단계, 충분한 기간 동안 충분한 고온에서 가열판 또는 대류 오븐 상에서 가열하여 코팅 용매를 제거하는 단계(소성 단계) 및 코팅이 포토레지스트 코팅액 또는 알칼리수 현상액에서 용해되지 않도록 중합체를 충분한 길이로 가교하는 단계를 추가로 포함한다. 예지 비드 제거제(edge bead remover)는 기술 분야에 잘 공지된 방법을 이용하여 기판의 모서리를 깨끗하게 하기 위해 적용할 수 있다. 바람직한 온도는 90°C 이상, 더욱 바람직하게는 약 90°C~약 250°C의 범위이다. 온도가 90°C 이하인 경우, 용매의 소실이 불충분하거나 또는 가교의 양이 불충분해지며, 온도가 250°C 이상인 경우, 이 조성물은 화학적으로 불안정해질 수 있다. 그 후 포토레지스트 필름을 반사 방지 코팅의 상부에 코팅하고, 소성하여 포토레지스트 용매를 충분히 제거한다. 포토레지스트를 화상 형성 방식으로 노광(바람직하게는 140 nm 내지 450 nm 사이의 파장에서)시키고 수성 현상액에서 현상하여 처리된 포토레지스트를 떼어낸다. 현상액은 예를 들면, 테트라메틸 암모늄 히드록사이드를 포함하는 알칼리 수용액인 것이 바람직하다. 임의의 가열(소성) 단계는 현상 이전 및 노광 이후의 과정에 도입될 수 있다. 현상액은 화상화 공정을 증진시키기 위해 침가제, 예컨대, 계면 활성제, 중합체 등을 추가로 함유할 수 있다.

[0050] 포토레지스트의 코팅 및 화상화 방법은 당업자에게 잘 공지되어 있으며 사용된 레지스트의 특정한 유형에 최적화된다. 그 후 패턴된 기판을 적당한 에칭 챔버에서 에칭 가스 또는 가스 혼합물을 이용하여 건식 에칭하여 에칭 마스크와 같은 포토레지스트 작용은 유지시키면서 반사 방지 필름의 노광된 부분을 제거할 수 있다. 유기 반사 방지 코팅을 에칭시키는 다양한 기체, 예컨대, O₂, Cl₂, F₂ 및 CF₄가 기술 분야에 공지되어 있다.

[0051] 혼합을 방지하기 위해 중간층을 반사 방지 코팅과 포토레지스트 사이에 위치시킬 수 있으며, 본 발명의 범위 내에 있는 것으로 예상된다. 중간층은 용매의 불활성 중합체 주형이며, 이때 상기 중합체의 예는 폴리설폰 및 폴리이미드이다.

[0052] 상기 언급한 각각의 문헌은 그 전체가 모든 목적에 대해 본원에 참고로 인용된다. 하기의 구체적인 실시예는 본 발명의 조성물의 제조 방법 및 이용 방법의 상세한 실례를 제공할 것이다. 그러나 이러한 실시예들은 본 발명의 범위를 어떠한 방식으로 한정하거나 또는 제한하려고 하는 것은 아니며, 오직 본 발명의 실행을 위해서만 이용되어야만 하는 조건, 매개변수 또는 값을 제공하는 것으로 이해해서는 안된다.

실시예

[0053] 하기 실시예의 반사 방지 코팅의 굴절률 (n) 및 흡광도 (k) 값은 J. A. Woollam VASE32 타원해석기에서 측정하였다.

[0054] 중합체의 분자량은 겔 투과 크로마토그래피로 측정하였다.

합성 실시예 1

[0056] 테트라메톡시메틸 글리콜우릴 600 g, 스티렌 글리콜 96 g 및 프로필렌글리콜모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) 1,200 g을 온도계, 기계식 교반기 및 냉각수 응축기를 지닌 2 L 쟈켓 플라스크에 채우고 85°C로 가열하였다. 촉매량의 파라-톨루엔설폰산 일수화물을 첨가하고, 이 온도에서 5시간 동안 반응을 유지시켰다. 그 후 반응 용액을 실온으로 냉각하여 여과하였다. 여과액을 천천히 중류수 내로 부어 중합체를 침전시켰다. 중합체를 여과하고 물로 세척하고 진공 오븐에서 건조시켰다(중합체 250 g을 얻음). 얻어진 중합체의 중량 평균 분자량은 약 17,345 g/mol이었고 다분산도는 2.7이었다. ¹H NMR은 중합체가 2개의 출발 물질의 축합 생성물이라는 것을 보여주었다. 7.3 ppm에서 집중된 넓은 피크는 중합체 내의 벤젠 부분의 존재를 나타내었고, 3.3 ppm에서 집중된 넓은 피크는 테트라메톡시메틸 글리콜우릴 상의 미반응 메톡시 기(CH₃O)에 의한 것이었다.

합성 실시예 2

[0058] 테트라메톡시메틸 글리콜우릴 260 g, 네오펜틸 글리콜 41.6 g 및 PGMEA 520 g을 온도계, 기계식 교반기 및 냉각수 응축기를 지닌 2 L 쟈켓 플라스크에 채우고 85°C로 가열하였다. 촉매량의 파라-톨루엔설폰산 일수화물을 첨가하고, 이 온도에서 5시간 동안 반응을 유지시켰다. 그 후 반응 용액을 실온으로 냉각시키고 여과하였다. 여과

액을 교반하면서 천천히 증류수 내로 부어 중합체를 침전시켰다. 중합체를 여과하고 물로 세척하고 진공 오븐에서 건조시켰다(중합체 250 g을 얻음). 얻어진 중합체의 중량 평균 분자량은 약 18,300 g/mol이었고 다분산도는 2.8이었다. 0.9 ppm에서 집중된 넓은 피크는 네오텐틸 글리콜의 메틸 기에 의한 것이고, 테트라메톡시메틸 글리콜우릴 상의 미반응 메톡시 기(CH₃O)의 3.3 ppm에서 집중된 독특한 넓은 피크는 얻어진 중합체가 2개의 출발 물질의 축합 생성물이라는 것을 보여준다.

[0059] 합성 실시예 3

[0060] 테트라메톡시메틸 글리콜우릴 50 g, 스티렌 글리콜 23.9 g 및 2-메틸-2-니트로-프로판디올 35 g을 온도계와 기계식 교반기를 지닌 500 ml 샤크 플라스크에 채웠다. 반응 혼합물을 100°C로 가열하고 깨끗한 용액을 얻었다. 촉매량의 파라-톨루엔설폰산 일수화물을 첨가하고 60분 동안 반응을 유지시켰다. 그 후 PGMEA 60 g을 첨가하고 반응을 추가로 2시간 동안 유지시켰다. 그 후 반응 용액을 실온으로 냉각시키고 여과하였다. 여과액을 교반하면서 천천히 에테르 내로 부어 중합체를 침전시켰다. 중합체를 여과하고 에테르로 세척하고 진공 오븐에서 건조시켰다(중합체 33 g을 얻음). 얻어진 중합체의 중량 평균 분자량은 약 6,305 g/mol이었고 다분산도는 2.6이었다.

[0061] 합성 실시예 4

[0062] 테트라메톡시메틸 글리콜우릴 50 g과 스티렌 글리콜 20 g을 온도계와 기계식 교반기를 지닌 500 ml 샤크 플라스크에 채웠다. 이 반응 혼합물을 100°C로 가열하였다. 촉매량의 파라-톨루엔설폰산 일수화물을 첨가하고 이 온도에서 60분 동안 반응을 유지시켰다. 그 후 PGMEA 50 g을 첨가하고 반응을 추가로 3시간 동안 유지시켰다. 그 후 반응 용액을 실온으로 냉각하여 여과하였다. 여과액을 교반하면서 천천히 증류수 내로 부어 중합체를 침전시켰다. 중합체를 여과하고 물로 세척하고 진공 오븐에서 건조시켰다(중합체 40 g을 얻음). 얻어진 중합체의 중량 평균 분자량은 약 16,327 g/mol이었고 다분산도는 6.7이었다. ¹H NMR은 중합체가 2개의 출발 물질의 축합 생성물이라는 것을 보여주었다. 7.3 ppm에서 집중된 넓은 피크는 중합체 내의 벤젠 부분을 나타내었고, 3.3 ppm에서 집중된 넓은 피크는 테트라메톡시메틸 글리콜우릴 상의 미반응 메틸 기에 의한 것이었다.

[0063] 합성 실시예 5

[0064] 테트라메톡시메틸 글리콜우릴 50 g, 스티렌 글리콜 20 g 및 폴리에틸렌 글리콜(수평균 분자량 Mn이 1,000 g/mol) 20 g을 온도계와 기계식 교반기를 지닌 500 ml 샤크 플라스크에 채웠다. 이 반응 혼합물을 98°C로 가열하였다. 촉매량의 파라-톨루엔설폰산 일수화물을 첨가하고 이 온도에서 60분 동안 반응을 유지시켰다. 그 후 프로필렌글리콜모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) 60 g을 첨가하고 반응을 추가로 3시간 30분 동안 유지시켰다. 그 후 반응 용액을 실온으로 냉각시키고 여과하였다. 여과액을 교반하면서 천천히 에테르 내로 부어 중합체를 침전시켰다. 중합체를 여과하고 에테르로 세척하고 진공 오븐에서 건조시켰다(중합체 50 g을 얻음). 얻어진 중합체의 중량 평균 분자량은 약 4,195 g/mol이었고 다분산도는 2.04였다.

[0065] 합성 실시예 6

[0066] 테트라메톡시메틸 글리콜우릴 50 g, 스티렌 글리콜 20 g 및 디메틸타르테이트 23 g을 온도계와 기계식 교반기를 지닌 500 ml 샤크 플라스크에 채웠다. 이 반응 혼합물을 96°C로 가열하였다. 촉매량의 파라-톨루엔설폰산 일수화물을 첨가한 후, 이 온도에서 1시간 동안 반응을 유지시켰다. 그 후 PGMEA 50 g을 첨가하고 반응을 추가로 1시간 동안 유지시켰다. 그 후 반응 용액을 실온으로 냉각시키고 여과하였다. 여과액을 교반하면서 천천히 에테르 내로 부어 중합체를 침전시켰다. 중합체를 여과하고 에테르로 세척하고 진공 오븐에서 건조시켰다(8 g을 얻음). 얻어진 중합체의 중량 평균 분자량은 약 4,137 g/mol이었고 다분산도는 2.31이었다.

[0067] 합성 실시예 7

[0068] 테트라메톡시메틸 글리콜우릴 95.5 g, 1,6-헥산디올 28.36 g 및 2-헵탄온 570 g을 오일 배스 내의 온도계, 기계식 교반기 및 응축기를 지닌 1 L 플라스크에 채웠다. 이 내용물을 80°C로 가열하고 촉매량의 4-에틸벤젠설폰산을 첨가하였다. 이 온도에서 2시간 동안 반응을 유지시켰다. 그 후 반응 용액을 실온으로 냉각시키고 화학량론적 양의 피리딘을 첨가하였다. 중합체 생성물을 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 분석하였고 분자량은 800~10,000의 범위이었고 대략적인 중량 평균 분자량은 약 5,000이었다.

[0069] 합성 실시예 8

[0070] 테트라메톡시메틸 글리콜우릴 45 g, 1,4-부탄디올 12.8 g 및 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 300 g을 온도계, 기계식 교반기 및 응축기가 설치된 500 ml 플라스크에 채웠다. 이 내용물을 환류 가열하고 촉매량의 Amberlyst

15(위스콘신 밀워키의 Sigma-Aldrich에서 입수 가능)을 첨가하였다. 이 온도에서 1.5시간 동안 반응을 유지시켰다. 그 후 반응 용액을 실온으로 냉각시키고 Amberlyst 15을 여과시켜 제거하였다. 중합체 생성물을 GPC로 분석하였고 분자량은 800~10,000의 범위이었고 중량 평균 분자량은 약 5,000이었다.

[0071] 합성 실시예 9

[0072] 기계식 교반기, 가열 맨틀 및 온도 조절계가 설치된 2 L 플라스크에 MX270 (일본의 Sanwa Chemicals에서 입수 가능한 글리콜우릴) 400 g, 네오펜틸 글리콜 132 g 및 PGMEA 1,050 g을 첨가하였다. 이 용액을 85°C에서 교반하였다. 반응 온도가 85°C에 도달했을 때 파라-톨루엔설폰산 일수화물을 6.0 g을 첨가하였다. 반응 혼합물을 85°C에서 6시간 동안 유지시켰다. 가열기를 끄고 트리에틸아민 3.2 g을 첨가하였다. 반응 혼합물이 실온으로 냉각되었을 때 흰색의 검 중합체를 분리하였다. 중합체를 용기로 전사시키고 진공 하에서 건조시켜 흰색의 취화 중합체를 얻었다. 중합체 생성률은 GPC로 분석하였고 분자량은 800~10,000의 범위이었고 중량 평균 분자량은 약 5,000이었다.

[0073] 합성 실시예 10

[0074] 테트라메톡시메틸 글리콜우릴 90 g, 1,4-벤젠디메탄올 12 g, 네오펜틸 글리콜 15 g, 3,4,5-트리메톡시벤질 알코올 23 g 및 PGMEA 300 g을 온도계, 냉각수 응축기 및 기계식 교반기를 지닌 500 ml 플라스크에 채웠다. 이 반응 혼합물을 85°C로 가열하였다. 촉매량의 파라-톨루엔설폰산 일수화물을 첨가한 후, 이 온도에서 7시간 동안 반응을 유지시켰다. 그 후 반응 용액을 실온으로 냉각시키고 여과하였다. 여과액을 교반하면서 천천히 물에 부어 중합체를 침전시켰다. 중합체를 여과하고 물로 세척하고 진공 오븐에서 건조시켰다(45 g 얻음). 얻어진 중합체의 중량 평균 분자량은 약 5,635 g/mol이었고 다분산도는 2.5이었다.

[0075] 합성 실시예 11

[0076] 테트라메톡시메틸 글리콜우릴 90 g, 1,4-벤zen디메탄올 40 g, 3,4,5-트리메톡시벤질 알코올 23 g 및 PGMEA 300 g을 온도계, 냉각수 응축기 및 기계식 교반기를 지닌 500 ml 플라스크에 채웠다. 이 반응 혼합물을 85°C로 가열하였다. 촉매량의 파라-톨루엔설폰산 일수화물을 첨가한 후, 이 온도에서 9시간 동안 반응을 유지시켰다. 그 후 반응 용액을 실온으로 냉각시키고 여과하였다. 여과액을 교반하면서 천천히 물에 부어 중합체를 침전시켰다. 중합체를 여과하고 물로 세척하고 진공 오븐에서 건조시켰다(70 g 얻음). 얻어진 중합체의 중량 평균 분자량은 약 7,691 g/mol이었고 다분산도는 3.5이었다.

[0077] 합성 실시예 12

[0078] 테트라메톡시메틸 글리콜우릴 180 g, 에틸렌 글리콜 18 g, p-메톡시 폐놀 35.5 g 및 PGMEA 450 g을 온도계, 냉각수 응축기 및 기계식 교반기를 지닌 1,000 ml 플라스크에 채웠다. 이 반응 혼합물을 80°C로 가열하였다. 촉매량의 파라-톨루엔설폰산 일수화물을 첨가한 후, 이 온도에서 4시간 동안 반응을 유지시켰다. 그 후 반응 용액을 실온으로 냉각시키고 여과하였다. 여과액을 교반하면서 천천히 물에 부어 중합체를 침전시켰다. 중합체를 여과하고 물로 세척하고 진공 오븐에서 건조시켰다(50 g 얻음). 얻어진 중합체의 중량 평균 분자량은 약 1,800 g/mol이었고 다분산도는 1.5이었다.

[0079] 합성 실시예 13

[0080] 테트라메톡시메틸 글리콜우릴 40.8 g, p-메톡시 폐놀 18 g 및 PGMEA 200 g을 온도계, 냉각수 응축기 및 기계식 교반기를 지닌 500 ml 플라스크에 채웠다. 이 반응 혼합물을 85°C로 가열하였다. 촉매량의 파라-톨루엔설폰산 일수화물을 첨가한 후, 이 온도에서 3시간 동안 반응을 유지시켰다. 그 후 반응 용액을 실온으로 냉각시키고 여과하였다. 여과액을 교반하면서 천천히 물에 부어 중합체를 침전시켰다. 중합체를 여과하고 물로 세척하고 진공 오븐에서 건조시켰다(20 g 얻음). 얻어진 중합체의 중량 평균 분자량은 약 4,230 g/mol이었고 다분산도는 3.3이었다.

[0081] 합성 실시예 14

[0082] 테트라메톡시메틸 글리콜우릴 50.3 g, 네오펜틸 글리콜 5 g, p-메톡시 폐놀 12 g 및 PGMEA 200 g을 온도계, 냉각수 응축기 및 기계식 교반기를 지닌 500 ml 플라스크에 채웠다. 이 반응 혼합물을 85°C로 가열하였다. 촉매량의 파라-톨루엔설폰산 일수화물을 첨가한 후, 이 온도에서 4시간 동안 반응을 유지시켰다. 그 후 반응 용액을 실온으로 냉각시키고 여과하였다. 여과액을 교반하면서 천천히 물에 부어 중합체를 침전시켰다. 중합체를 여과하고 물로 세척하고 진공 오븐에서 건조시켰다(25 g 얻음). 얻어진 중합체의 중량 평균 분자량은 약 6,150

g/mol이었고 다분산도는 2.9였다.

[0083] 리소그래피 평가 실시예 1

[0084] 실시예 1에서 제조한 중합체 2.4 g과 10-캄포설폰산의 트리에틸암모늄염 0.048 g을 에틸 락테이트 47.6 g 중에 용해시켜 반사 방지 코팅 조성물을 제조하였다. 이 용액을 0.2 μm 필터를 통해 여과시켰다.

[0085] AZ[®] EXP AX1120P 포토레지스트(뉴저지 소머빌의 AZ Electronic Materials USA Corp.,에서 입수 가능)를 이용하여 반사 방지 코팅 조제물의 성능을 평가하였다. 상기 용액으로부터 반사 방지 필름을 실리콘 웨이퍼 상에서 코팅하고 200°C에서 60초 동안 소성하였다. 반사 방지 필름의 (n)값은 1.9, (k)값은 0.34였다. AZ[®] EXP AX1120P 포토레지스트를 이용하여 330 nm 필름을 코팅하고 115°C에서 60초 동안 소성하였다. 그 후 웨이퍼를 193 nm 노광 기구를 이용하여 화상 형성 방식으로 노광시켰다. 노광된 웨이퍼를 110°C에서 60초 동안 소성하고 테트라메틸 암모늄 히드록사이드의 2.38 중량% 수용액을 이용하여 60초 동안 현상하였다. 전자주사현미경으로 관찰했을 때, 선 및 공간 패턴은 정상파를 보이지 않았고 따라서 하부 반사 방지 코팅의 효능을 나타내었다.

[0086] 리소그래피 평가 실시예 2

[0087] 실시예 1에서 제조한 중합체 1.2 g, 폴리(히드록시스티렌-메틸메타크릴레이트) 공중합체(Mw 약 16,000 g/mol) 1.2 g, 10-캄포설폰산의 트리에틸암모늄염 0.048 g을 에틸 락테이트 47.6 g 중에 용해시켜 반사 방지 코팅 조성물을 제조하였다. 이 용액을 0.2 μm 필터를 통해 여과시켰다.

[0088] AZ[®] EXP AX1120P 포토레지스트(뉴저지 소머빌의 AZ Electronic Materials USA Corp.,에서 입수 가능)를 이용하여 반사 방지 코팅 조제물의 성능을 평가하였다. 상기 용액으로부터 반사 방지 필름을 실리콘 웨이퍼 상에서 코팅하고 200°C에서 60초 동안 소성하였다. 반사 방지 필름의 (n)값은 1.74, (k)값은 0.36이었다. AZ[®] EXP AX1120P 포토레지스트를 이용하여 330 nm 필름을 코팅하고 115°C에서 60초 동안 소성하였다. 그 후 웨이퍼를 193 nm 노광 기구를 이용하여 화상 형성 방식으로 노광시켰다. 노광된 웨이퍼를 110°C에서 60초 동안 소성하고 테트라메틸 암모늄 히드록사이드의 2.38 중량% 수용액을 이용하여 60초 동안 현상하였다. 전자주사현미경으로 관찰했을 때, 선 및 공간 패턴은 정상파를 보이지 않았고 따라서 하부 반사 방지 코팅의 효능을 나타내었다.

[0089] 리소그래피 평가 실시예 3

[0090] 폴리(히드록시스티렌-메틸메타크릴레이트) 공중합체 0.8 g, 실시예 2에서 제조한 중합체 0.2 g, 10-캄포설폰산의 트리에틸암모늄염 0.048 g을 에틸 락테이트 47.6 g 중에 용해시켜 반사 방지 코팅 조성물을 제조하였다. 이 용액을 0.2 μm 필터를 통해 여과시켰다.

[0091] AZ[®] EXP AX1120P 포토레지스트(뉴저지 소머빌의 AZ Electronic Materials USA Corp.,에서 입수 가능)를 이용하여 반사 방지 코팅 조제물의 성능을 평가하였다. 상기 용액으로부터 반사 방지 필름을 실리콘 웨이퍼 상에서 코팅하고 200°C에서 60초 동안 소성하였다. 반사 방지 필름의 (n)값은 1.61, (k)값은 0.49였다. AZ[®] EXP AX1120P 포토레지스트를 이용하여 330 nm 필름을 코팅하고 115°C에서 60초 동안 소성하였다. 그 후 웨이퍼를 193 nm 노광 기구를 이용하여 화상 형성 방식으로 노광시켰다. 노광된 웨이퍼를 110°C에서 60초 동안 소성하고 테트라메틸 암모늄 히드록사이드의 2.38 중량% 수용액을 이용하여 60초 동안 현상하였다. 전자주사현미경으로 관찰했을 때, 선 및 공간 패턴은 정상파를 보이지 않았고 따라서 하부 반사 방지 코팅의 효능을 나타내었다.

[0092] 리소그래피 평가 실시예 4

[0093] 폴리에스테르 중합체(US 2004-0101779에 개시된 바와 같이 피로멜리트산 이무수물, 에틸렌 글리콜 및 프로필렌 옥사이드의 반응 생성물) 3g, 테트라카스(메톡시메틸)글리콜우릴(MX-270, 일본의 Sanwa Chemicals에서 입수 가능) 0.75 g, 도데실설폰산의 트리에틸암모늄염 0.03 g을 PGMEA/PGME 70:30 혼합물 89.6 g, 2-헵탄온 4.62g 및 PGME 1.98g에 용해시켜 비교 조제물 1A를 제조하였다. 이 용액을 0.2 μm 필터를 통해 여과시켰다.

[0094] 비교 조제물 1A의 폴리에스테르 중합체 3 g, 합성 실시예 7의 용액 7.36 g, 도데실설폰산의 트리에틸암모늄염 0.015 g을 PGMEA/PGME 70:30 혼합물 89.6 g에 용해시켜 조제물 1B를 제조하였다. 이 용액을 0.2 μm 필터를 통해 여과시켰다.

[0095] AZ[®] EXP T8238 포토레지스트(뉴저지 소머빌의 AZ Electronic Materials USA Corp.,의 제품)를 이용하여 반사 방지 코팅 조제물의 리소그래피 성능을 평가하였다. 본 실시예의 반사 방지 코팅 조제물을 이용하여 분리된 8

인치 실리콘 웨이퍼 상에서 약 80 nm 두께의 필름을 코팅하고 200°C에서 90초 동안 소성하였다. 그 후 210 nm 두께의 AZ[®] EXP T8238 포토레지스트 용액을 코팅하고 140°C에서 60초 동안 소성하였다. 그 후 웨이퍼를 하프 톤 위상 반전 마스크(Half-tone Phase Shift Mask)와 쌍극자 조도 하의 Nikon 306D ArF 스캐너, 0.85 시그마를 이용하여 화상 형성 방식으로 노광시켰다. 노광된 웨이퍼를 130°C에서 60초 동안 소성하고 테트라메틸 암모늄 히드록사이드의 2.38 중량% 수용액을 이용하여 30초 동안 현상하였다. 방사 방지 코팅의 성능 즉, 붕괴 에너지 한계(collapse energy margin)는 포토레지스트 화상이 붕괴되기 전에 주어진 포토레지스트 특징에 대해 일반적인 공정에서 필요로 하는 여분의 노광 에너지를 측정하여 평가하였다. 본 실시예에서는 조제물 1A 및 1B의 반사 방지 코팅 상의 75 nm 1:1 피처 크기의 포토레지스트를 비교하였고 그 결과는 유사한 노출 및 붕괴 에너지 값을 나타내었다. 이는 상기 조제물 모두가 반사 방지 코팅에 뛰어난 접착성을 부여한다는 것을 나타낸다. 따라서 본 실시예의 중합체 가교제의 성능은 시판중인 단량체 가교제와 동등하다.

[0096] 리소그래피 평가 실시예 5

[0097] 폴리(히드록시스티렌-코-메틸 메타크릴레이트) 0.7 g, 테트라카스(메톡시메틸)글리콜우릴(MX-270, 일본의 Sanwa Chemicals에서 입수 가능) 0.175 g 및 도데실설폰산의 트리에틸암모늄염 0.007 g을 PGMEA/PGME 70:30 혼합물 49.3 g에 용해시켜 비교 반사 방지 코팅 조제물 2A를 제조하였다. 이 용액을 0.2 μm 필터를 통해 여과시켰다.

[0098] 폴리(히드록시스티렌-코-메틸 메타크릴레이트) 0.7 g, 합성 실시예 9의 가교제 0.250 g 및 도데실설폰산의 트리에틸암모늄염 0.007 g을 PGMEA/PGME 70:30 혼합물 49.3 g에 용해시켜 비교 반사 방지 코팅 조제물 2B를 제조하였다. 이 용액을 0.2 μm 필터를 통해 여과시켰다.

[0099] AZ[®] EXP T83720 포토레지스트(뉴저지 소머빌의 AZ Electronic Materials USA Corp., 의 제품)를 이용하여 반사 방지 코팅 조제물의 성능을 평가하였다. 본 실시예의 반사 방지 코팅 조제물을 이용하여 분리된 8 인치 실리콘 웨이퍼 상에서 약 37 nm 두께의 필름을 코팅하고 200°C에서 90초 동안 소성하였다. 그 후 190 nm 두께의 AZ[®] EXP T83720 포토레지스트 용액을 코팅하고 115°C에서 60초 동안 소성하였다. 그 후 웨이퍼를 하프 톤 위상 반전 마스크와 쌍극자 조도 하의 Nikon 306D ArF 스캐너, 0.85 시그마를 이용하여 화상 형성 방식으로 노광시켰다. 노광된 웨이퍼를 110°C에서 60초 동안 소성하고 테트라메틸 암모늄 히드록사이드의 2.38 중량% 수용액을 이용하여 30초 동안 현상하였다. 붕괴 에너지 한계는 리소그래피 실시예 4에 나타난 바와 같이 측정하였다. 조제물 2A 및 2B의 반사 방지 코팅 상의 75 nm 1:1 피처 크기의 포토레지스트를 비교하였고 그 결과는 유사한 노출 및 붕괴 에너지 값을 나타내었다. 따라서 본 실시예의 중합체 가교제의 성능은 시판중인 단량체 가교제와 동등하다.

[0100] 리소그래피 평가 실시예 6

[0101] 합성 실시예 10에서 제조한 중합체 1.0 g과 10-캄포설폰산의 트리에틸암모늄염 0.01 g을 PGMEA/PGME 49 g 중에 용해시켜 반사 방지 코팅 조성물을 제조하였다. 이 용액을 0.2 μm 필터를 통해 여과시켰다.

[0102] AZ[®] EXP AX1120P 포토레지스트(AZ Electronic Materials Corp. USA에서 입수 가능)를 이용하여 반사 방지 코팅 조제물의 성능을 평가하였다. 상기 용액으로부터 반사 방지 필름을 실리콘 웨이퍼 상에서 코팅하고 200°C에서 60초 동안 소성하였다. 반사 방지 필름의 (n)값은 1.70, (k)값은 0.30이었다. AZ[®] EXP AX1120P 포토레지스트를 이용하여 330 nm 필름을 코팅하고 115°C에서 60초 동안 소성하였다. 그 후 웨이퍼를 193 nm 노광 기구를 이용하여 화상 형성 방식으로 노광시켰다. 노광된 웨이퍼를 110°C에서 60초 동안 소성하고 테트라메틸 암모늄 히드록사이드의 2.38 중량% 수용액을 이용하여 60초 동안 현상하였다. 전자주사현미경으로 관찰했을 때, 선 및 공간 패턴은 정상파를 보이지 않았고 따라서 하부 반사 방지 코팅의 효능을 나타내었다.

[0103] 리소그래피 평가 실시예 7

[0104] 합성 실시예 13에서 제조한 중합체 1.0 g과 10-캄포설폰산의 트리에틸암모늄염 0.01 g을 PGMEA/PGME 49 g 중에 용해시켜 반사 방지 코팅 조성물을 제조하였다. 이 용액을 0.2 μm 필터를 통해 여과시켰다.

[0105] AZ[®] EXP AX1120P 포토레지스트(AZ Electronic Materials Corp. USA에서 입수 가능)를 이용하여 반사 방지 코팅 조제물의 성능을 평가하였다. 상기 용액으로부터 반사 방지 필름을 실리콘 웨이퍼 상에서 코팅하고 200°C에서 60초 동안 소성하였다. 반사 방지 필름의 (n)값은 1.66, (k)값은 0.41이었다. AZ[®] EXP AX1120P 포토레지스트를 이용하여 330 nm 필름을 코팅하고 115°C에서 60초 동안 소성하였다. 그 후 웨이퍼를 193 nm 노광 기구를 이용하여 화상 형성 방식으로 노광시켰다. 노광된 웨이퍼를 110°C에서 60초 동안 소성하고 테트라메틸 암모늄 히드록

사이드의 2.38 중량% 수용액을 이용하여 60초 동안 현상하였다. 전자주사현미경으로 관찰했을 때, 선 및 공간 패턴은 정상파를 보이지 않았고 따라서 하부 반사 방지 코팅의 효능을 나타내었다.